ZUR KENNTNIS DER MERKAPTANE DER ANTHRACHINONREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

ALFRED SUCHIER

AUS

BIRSTEIN

AGAD
LUG BAT
BIBL

FREIBURG I. BR.
BUCHDRUCKEREI EUGEN PARKKOIN
1910

Prodekan:

Geh. Rat Prof. Dr. Lüroth

Referent:

Prof. Dr. Gattermann

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0040

Theoretischer Teil.

Während in der aromatischen Reihe im allgemeinen ein Diazorhodanid durch blosses Verkochen unter Abspaltung von Stickstoff nicht ohne weiteres in ein Kernrhodanid verwandelt werden kann, hierfür vielmehr die Anwesenheit von Kupferrhodanür erforderlich ist, fand Gattermann, dass diese Reaktion in der Anthrachinonreihe ohne Kupferrhodanür glatt verläuft. Es verhalten sich hier demnach die Diazorhodanide beim Verkochen genau so, wie allgemein Diazojodide. Diese Versuche wurden unternommen, um die noch unbekannten Merkaptane des Anthrachinons, welche auf dem meist üblichen Wege hier nicht erhalten werden können, kennen zu lernen. Rhodanide lassen sich bekanntlich durch verschiedene Agentien (Salzsäure, Schwefelalkalien) aufspalten unter Bildung von Merkaptanen. Die genannten Spaltungsmittel versagten jedoch in der Reihe des Anthrachinons, indem Salzsäure sich als unwirksam erwies, während Schwefelalkali die Rhodangruppe zwar sprengte, jedoch auch Reduktionen an den CO-Gruppen hervorrief, was die Reindarstellung der Merkaptane und ihrer Derivate sehr erschwerte. Es war deshalb von Bedeutung, als Gattermann weiter fand, dass die Aufspaltung der Rhodangruppe auch durch alkoholisches Kali oder Natron ausführbar sei, wobei Reduktionen nicht eintreten.

Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, das sowohl in der wissenschaftlichen, wie Patent-Literatur bereits

beschriebene 1—4-Diaminoanthrachinon, welches ich im Zustande voller Reinheit der Güte der Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld verdanke, in das 1—4-Dirhodananthrachinon zu verwandeln und dieses weiterhin in das 1—4-Dimerkaptan, d. h. Dithiochinizarin überzuführen. Zu diesem Zweck diazotierte ich das 1—4-Diamin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Nitrosylschwefelsäure, wobei auf 1 Mol des ersteren 2 Mole der letzteren in Anwendung kamen. In der unten näher zu beschreibenden Weise erhielt ich in der Tat ein Rhodanid, dessen Analyse jedoch ergab, dass nicht ein Dirhodanid, sondern ein Aminorhodanid vorlag. Trotz der Anwendung von 2 Molen salpetriger Säure war somit nur eine der beiden Aminogruppen diazotiert worden. Versuche, auch die zweite Aminogruppe mitzudiazotieren, habe ich nicht angestellt, da das eigentlich gewünschte 1,4-Dirhodanid von W. Aseff*) auf dem folgenden unerwarteten Wege erhalten wurde: W. Aseff war die Aufgabe gestellt, aus dem 1-Amino-4-Nitroanthrachinon das 1-Rhodan-4-Nitroanthrachinon darzustellen. Als die entsprechende Diazoverbindung mit Rhodankalium verkocht wurde, ergab sich das überraschende Resultat, dass hierbei auch ein glatter Ersatz der Nitrogruppe durch Rhodan eintrat. Da auch das 1-Amino-4-Nitroanthrachinon ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial ist, und, wie erwähnt, die Bildung des Dirhodanides daraus äusserst glatt erfolgt, so hatte es keinen Zweck, die mit Schwierigkeiten verknüpfte zweifache Diazotierung des 1,4-Diamins näher zu untersuchen. Das 1—4-Aminorhodanid habe ich dann einer näheren Untersuchung unterworfen, wobei ich besonders die Derivate des entsprechenden Merkaptans berücksichtigte. So konnten z. B. der Methyl-, Benzyl- und

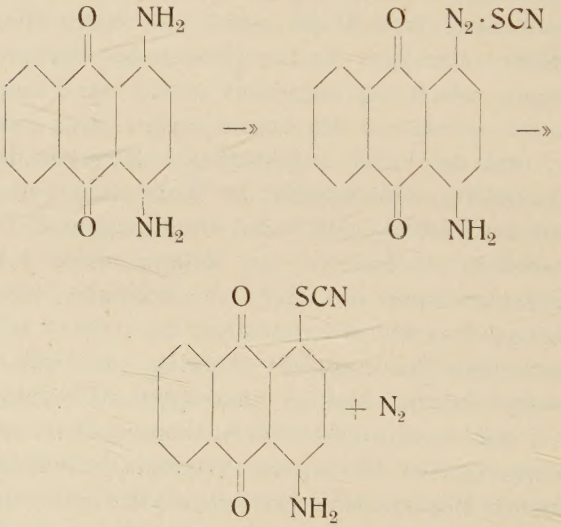
*) Aseff, Freiburger Dissertation 1910.

Allyläther, sowie Sulfone von diesen kristallisiert erhalten werden. Wie allgemein, konnte auch hier das freie Merkaptan selbst nur schwierig rein erhalten werden, da bei der Reinigung leicht eine Oxydation zum Disulfide eintritt. Die Gewinnung des letzteren bot dagegen keine Schwierigkeiten. Weiterhin vollzog sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Aminorhodanid ein eigenartiger Ringschluss, wobei ich ein Aminothiazol erhielt.

Von besonderem Interesse sind die färbenden Eigenschaften des 1—4-Aminomerkaptans. Wie Gattermann fand, wird Wolle durch die freien Merkaptane gefärbt, ohne dass die Einzelheiten des Färbevorganges bislang vollständig aufgeklärt sind. Der Färbevorgang kommt in letzter Linie darauf hinaus, dass das Disulfid sich auf der Faser niederschlägt. Während das nichtsubstituierte 1-Merkaptan die Wolle rein gelb anfärbt, wird die Färbung durch die Aminogruppe in 4-Stellung wesentlich verändert. So lieferte mein 1,4-Aminomerkaptan statt des Gelb ein kräftiges, etwas blaustichiges Rot, welches durch Nachchromieren in ein sehr beständiges Bordeaux-Rot überging. Ich will nicht unerwähnt lassen, dass es neuerdings auch gelungen ist, 1—5- und 1—8-Aminorhodanid darzustellen, und dass die entsprechenden Merkaptane ebenfalls wesentlich andere färbende Eigenschaften besitzen, als das nichtsubstituierte 1-Merkaptan. Im Gegensatz zu meinem 1—4-Derivat liefern jene kräftige orangerote Ausfärbungen, d. h. neben Rot spielt auch das Gelb eine Rolle, während, wie oben erwähnt, in der 1—4-Reihe dem Grundrot sich mehr blaue Töne zugesellen. Es ist dies eine allgemeine Erfahrung, die auch bei anderen Farbstoffklassen der Anthrachinonreihe gemacht worden ist.

Experimenteller Teil.

Darstellung des 1-Rhodan-4-Aminoanthrachinons aus 1—4-Diaminoanthrachinon.



5 g 1—4-Diaminoanthrachinon werden in 30—40 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, in der sie sich mit grünlichschwarzer Farbe lösen. Gibt man hierzu einige ccm Wasser, so entsteht beim Umrühren unter Erwärmung ein dicker grauer Kristallbrei. Sobald dieser sich abgekühlt hat, wirft man einige Stückchen Eis hinein, worauf sich ein kristallinischer, hellroter Niederschlag des monoschwefelsauren Salzes abscheidet. Während

der nun folgenden Diazotierung ist es wesentlich, gut zu rühren. Man gibt im Verlaufe einer $^1/_2$ Stunde eine wässerige Lösung von 2 g $NaNO_2$ zu (Theorie 1,5 g). Nach einigen Stunden schon ist die Reaktion beendet, und die erhaltene braunrote Diazoverbindung wird abgesaugt, um sie von überschüssiger Schwefelsäure zu befreien. Am besten bringt man sie nun auf ein gewöhnliches Filter, auf dem sie so lange mit Wasser von etwa 40° ausgewaschen wird, bis die Hauptmenge sich gelöst hat, wozu etwa 5 l Wasser nötig sind. Der Rückstand ist zu der nun folgenden Reaktion nicht mehr brauchbar. Beim Abkühlen der wässerigen Lösung scheidet sich die Diazoverbindung in Form von dunkelgelben Nadeln ab. Die Lösung wird mit einem Überschuss von Rhodankalium versetzt (3 g auf 1 g Ausgangsmaterial, Theorie 0,4 g). Hierbei scheidet sich in der Kälte ein roter kristallinischer Niederschlag des Diazorhodanides ab, der bei längerem Kochen unter Entwicklung von Stickstoff wieder zerfällt und direkt in ein Rhodanid übergeht und zwar hier in das 1-Rhodan-4-Aminoanthrachinon, da in erster Phase nur eine NH_2-Gruppe diazotiert wird.

Das erhaltene Rohprodukt wurde gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist bei dem angegebenen Verfahren die beste. Aus 5 g Ausgangsmaterial erhält man auf diese Weise etwa 4 g Aminorhodanid. Es wurden noch andere Versuche gemacht, zu diazotieren z. B. in salzsaurer Lösung oder mit gasförmiger „salpetriger Säure", die Ausbeuten waren aber erheblich schlechter.

Das 1-Rhodan-4-Aminoanthrachinon kann aus Xylol umkristallisiert werden; hierbei geht etwa die Hälfte verloren, weshalb bei der Darstellung der Äther, des Disulfides u. s. w. vom Rohprodukt ausgegangen wurde, das bei vorsichtigem Arbeiten sehr rein erhalten werden

kann. Das kristallisierte Aminorhodanid scheidet sich in Form dunkelroter Nadeln ab, welche sich bei 254° zu zersetzen beginnen und bei 256° schmelzen. Es ist kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, ebenso in Benzol, Toluol, Äther und Eisessig.

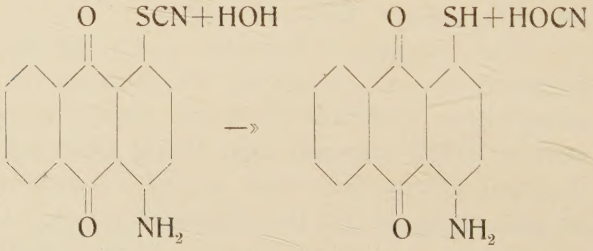
Analyse:

0,1570 g Substanz ergaben 14,2 ccm N
bei 18° und 750 mm Druck
0,1528 g Substanz ergaben 0,1260 g $BaSO_4$

$C_{15} H_8 O_2 N_2 S = 280,14$

Berechnet:	Gefunden:
N 10,00%	10,26%
S 11,44%	11,32%

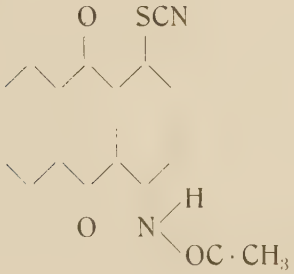
Das Aminorhodanid hat die Eigenschaft, sich durch Laugen verseifen zu lassen zu dem entsprechenden Salze des Merkaptans. So löst es sich in alkoholischem 10%igem Kali mit prachtvoller blauer Farbe auf, ebenso in alkoholischem Natron und Ätzbaryt.



Leider kann man die betreffenden Merkaptansalze nicht isolieren, da sie sich schon bei längerem Stehen an der Luft zu Disulfid oxydieren. Eine Lösung vom Kaliummerkaptid wird schon nach einigen Stunden violett unter Abscheidung eines ebenso gefärbten Niederschlages.

In trockenem Zustande ist das Rhodanid eine beständige Verbindung; es wurde mehrere Monate aufgehoben, ohne sich zu zersetzen. Es kann in einer Reibschale sehr schlecht gepulvert werden, da es beim Reiben so stark elektrisch wird, dass es kaum mehr von den Gefässwandungen entfernt werden kann. Daher wurde es bei den folgenden Verseifungen stets erst mit Alkohol aufgeschlämmt, dann erst mit dem Pistill zu einem Brei angerührt und verseift.

Acetylverbindung.



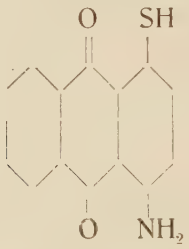
0,5 g Aminorhodanid wurden mit 3 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid etwa 10 Minuten am Steigrohr gekocht. Die Farbe des Aminorhodanides wird dabei gelbrot, und es scheiden sich schon aus dem Essigsäureanhydrid hellrote Nadeln der Acetylverbindung ab. Die entstandene neue Verbindung wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt oder mit Sodalösung neutralisiert und noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Umkristallisation erfolgte aus Toluol. Die Ausbeute ist fast quantitativ; der F. P. liegt bei etwa 262—264°, ist jedoch unscharf.

Analyse:

0,1630 g Substanz ergaben 12,8 ccm N
bei 15° und 747 mm Druck
$C_{17} H_{10} O_3 N_2 S = 322,14$

Berechnet:	Gefunden:
N 8,70%	8,99%.

1-Merkaptan-4-Aminoanthrachinon.



Um möglichst reines Merkaptan zu erhalten, wurden verschiedene Versuche gemacht:

0,3 g Aminorhodanid wurden in einer Reibschale mit 25 ccm Alkohol aufgeschlämmt, hierauf in einem Erlenmeyerkolben bis zum Sieden erhitzt und mit 7 ccm alkoholischem 10%igem Kali verseift. (Die Verseifung geht am besten in alkoholischer Lösung, wobei 20 ccm 10%iges alkoholisches Kali auf 1 g Aminorhodanid genommen werden.) Nach etwa 5 Minuten ist die Farbe rein blau geworden; die Lösung wird an der Saugpumpe möglichst rasch abfiltriert, denn schon auf dem Filter beginnt die Oxydation zu Disulfid, was man an dem Farbenumschlag in violettrot erkennt. In die Saugflasche wurden vorher 10 ccm konzentrierte Salzsäure in 50 ccm Wasser gegeben. Das freie Merkaptan fällt als violettroter Niederschlag aus und kann sofort abfiltriert werden. Die Ausbeute war gut; aus 0,3 g

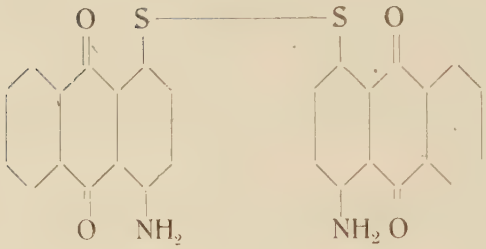
Aminorhodanid wurden 0,22 g freies Merkaptan erhalten. Dasselbe lässt sich schlecht umkristallisieren. Zur Analyse wurde das Rohprodukt in Natronlauge (2 g NaOH auf 50 ccm Alkohol) gelöst und in eine Saugflasche abfiltriert, in der sich Salzsäure und wässerige schweflige Säure, letztere zum Schutze gegen etwaige Oxydation, befanden. Der sich abscheidende Niederschlag wurde rasch abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im evakuierten Exsikkator getrocknet. Die Analyse nach Carius ergab einen etwas zu niedrigen Wert für Schwefel.

Bei einem weiteren Versuche wurde das Aminorhodanid auf die schon beschriebene Weise verseift, das Merkaptan durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt, sofort abfiltriert, auf einen Tonteller abgepresst und im evakuierten Exsikkator getrocknet. Diesmal wurde keine schweflige Säure zugegeben, weil das Merkaptan danach sehr schwer filtrierbar wird und dadurch so lange der Luft ausgesetzt ist, dass die schützende Wirkung wieder aufgehoben wird. Alsdann wurde es zur Reinigung im Vakuum sublimiert, wobei es sich in Form von violettroten Nadeln abschied. Jedoch war die Ausbeute gering. Etwa 1,6 g Aminorhodanid ergaben 0,08 g reines Merkaptan. Dieses hat keinen scharfen F. P., es beginnt sich bei etwa 200° zu zersetzen und scheint bei 225° zu schmelzen.

Eine zweite Analyse nach Carius wurde gemacht unter Zusatz von Br, ergab aber ebenfalls zu wenig S.

Ein dritter Versuch, das Merkaptan in Form seines Silbersalzes zu erhalten, war ergebnislos; es wurde offenbar teilweise metallisches Silber erhalten. Es scheint also eine Oxydation des Merkaptans zu Disulfid stattgefunden zu haben.

Disulfid.



0,5 g Aminorhodanid wurden mit Alkohol und alkoholischem Kali wie oben zum Merkaptan gespalten. Die erhaltene blaue Lösung des Merkaptansalzes kann auf verschiedene Weise zum Disulfid oxydiert werden:

Durch Luft, welche unter Erwärmung auf dem Wasserbade hindurchgesaugt wird, durch Zusatz einer Lösung von Ferricyankalium, oder durch Wasserstoffsuperoxyd.

Setzt man der blauen Lösung nach dem Erkalten Ferricyankalium zu, so schlägt die Farbe nach violett um und nach einiger Zeit scheidet sich das Disulfid ab. Die Oxydation des später zu der Analyse verwendeten Disulfides wurde mit Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen, wobei noch ein weiteres Oxydationsprodukt des Aminomerkaptans, die 4-Aminoanthrachinon-1-Sulfosäure erhalten wurde.

Zur Darstellung des Disulfides wurde die alkoholische, alkalische Lösung des Merkaptanes mit der berechneten Menge chemisch reinen 3%igen Wasserstoffsuperoxydes versetzt. Das Gemisch blieb, ohne erwärmt zu werden, 24 Stunden stehen. Die Lösung war violett und undurchsichtig geworden und da der entstandene Niederschlag zu feinkörnig war, um filtriert werden zu können, wurde gewartet, bis er sich völlig abgesetzt hatte, was weitere 24 Stunden in Anspruch nahm. Auf diese Weise wurde

die beste Ausbeute erzielt, die trotzdem gering war, da noch, wie schon oben erwähnt, eine zweite Reaktion, die Oxydation zur Sulfosäure nebenher verläuft. So wurde aus 0,5 g 1-Rhodan-4-Aminoanthrachinon bezw. dem Merkaptan 0,2 -0,25 g Disulfid erhalten, das aus Nitrobenzol in Form schöner glänzender Blättchen auskristallisiert. Der F. P. liegt sehr hoch bei 316°; er kann schwer genau bestimmt werden, da das gepulverte Disulfid fast schwarz erscheint.

Analyse:

0,1139 g Substanz ergaben 6,2 ccm N
bei 24° und 743 mm Druck
0,1368 g Substanz ergaben 0,1245 g $BaSO_4$

$C_{28} H_{16} O_4 N_2 S_2 = 508{,}26$

Berechnet:	Gefunden:
N 5,51%	5,93%
S 12,61%	12,50%

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, färbt das 1-Merkaptan-4-Amin die Wolle blaustichig rot. Die Ausfärbungen wurden in folgender Weise hergestellt:

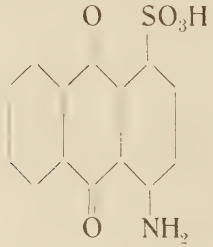
Je nach der gewünschten Intensität wurden 5—10% vom Gewichte der zu färbenden Wolle des Rhodanamines durch Erhitzen mit alkoholischem Kali möglichst vollständig aufgespalten. Sodann wurde mit dem gleichen bis doppelten Volumen heissen Wassers versetzt und die tiefblaue Lösung in einen geringen Überschuss von verdünnter Essigsäure hineinfiltriert, wobei sich das freie Merkaptanamin in violetten Flocken abschied. In diese Paste wurde dann mit der gut genetzten Wolle zunächst kalt eingegangen, worauf die Flotte allmählich, bis schliesslich zum Sieden erhitzt wurde. Hierbei geht schon bei niederen Temperaturen das Merkaptan zunächst als solches auf die Faser, bei höherer Temperatur

nimmt die Intensität der Färbung wieder etwas ab, indem das Merkaptan zum Disulfid oxydiert wird. Es könnte scheinen, als ob diese Oxydation durch den Sauerstoff der Luft bewirkt würde, allein Versuche haben ergeben, dass auch in einer Kohlensäureatmosphäre unter Abschluss der Luft der gleiche Färbeprozess sich vollzieht. Für den Mechanismus der Oxydation bieten sich 3 Möglichkeiten:

1. Es könnte unter Mitwirkung von Wasser eine gleichzeitige Oxydation und Reduktion sich vollziehen;
2. das freie Merkaptan könnte beim Erhitzen Wasserstoff abspalten oder
3. die Wolle selbst könnte oxydierende Wirkungen ausüben.

Ich erwähne schliesslich, dass die Flotte nach genügend langem Kochen fast vollständig ausgezogen wird, indem nur sehr geringe Mengen des Disulfides zurückbleiben.

Sulfosäure.



1 g 1-Rhodan-4-Aminoanthrachinon wurde in der üblichen Weise verseift, zu der blauen Lösung des

Merkaptansalzes etwa 8 ccm 15%iges chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd gegeben und gut umgerührt. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe erst in dunkelgrün, dann in dunkelrot um und nach Verlauf einiger Stunden scheiden sich rote Nadeln des sulfosauren Kaliums ab. Diese Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Hierbei bilden sich auch geringe Mengen von Disulfid, die aber leicht von der Sulfosäure zu trennen sind, denn das sulfosaure Salz ist in heissem Wasser löslich, das Disulfid dagegen nicht. Das Rohprodukt wurde daher abgesaugt und auf einem gewöhnlichen Filter so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis sich keine Substanz mehr löste; der Rückstand besteht aus Disulfid. Das Filtrat wurde bis zur Kristallisation eingedampft und daraus ein ziemlich reines Produkt des sulfosauren Kaliums erhalten.

Ausbeute: aus 1 g Aminorhodanid etwa 0,5 g reines sulfosaures Salz.

Analyse:

0,1178 g Substanz ergaben 0,0293 g K_2SO_4
0,0927 g Substanz ergaben 0,0593 g $BaSO_4$

$C_{14}H_8O_5NSK = 341,27$

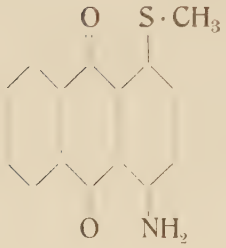
Berechnet:	Gefunden:
K 11,47%	11,17%
S 9,39%	8,78%

Äther des 1-Merkaptan-4-Aminoanthrachinons.

Aus den Merkaptansalzen der Anthrachinonreihe sind in äusserst einfacher und glatter Reaktion Äther zu erhalten.

Es wurden im Ganzen 3 Äther dargestellt: der Methyl-, Benzyl- und Allyläther.

Methyläther.



Zu 0,5 g Aminorhodanid wurde nach der Verseifung zum Merkaptan die theoretisch berechnete Menge Methyljodid gegeben. Sofort fällt der Methyläther aus und zwar oft schon kristallinisch. Er kann aus verdünntem Eisessig oder noch besser aus verdünntem Alkohol in Form von schönen violetten, rötlich schillernden Nadeln erhalten werden. Der Zersetzungspunkt liegt bei 200°.

Ausbeute: aus 0,5 g Aminorhodanid etwa 0,2 bis 0,25 g Äther.

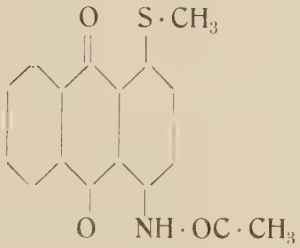
Analyse:

0,1556 g Substanz ergaben 7,2 ccm N
bei 13° und 738 mm Druck
0,1191 g Substanz ergaben 0,1027 g $BaSO_4$

$C_{15} H_{11} O_2 NS = 269,14$

Berechnet:	Gefunden:
N 5,20%	5,28%
S 11,91%	11,84%

Acetylverbindung.



In der Reihe der Äther wurde ebenfalls eine Acetylverbindung dargestellt und zwar die des Methyläthers. Setzt man zu einer abgewogenen Menge Methyläther die theoretisch berechnete Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrides, besser noch einen geringen Überschuss und erhitzt das Ganze auf Siedetemperatur, so erhält man nach einigen Minuten die Acetylverbindung. Diese kann aus Benzol kristallisiert erhalten werden in Form schöner roter Nadeln, welche nach dem Trocknen braun erscheinen. Ausbeute fast quantitativ. Ein scharfer F.P. ist nicht vorhanden, die Substanz schmilzt bei 224—228°.

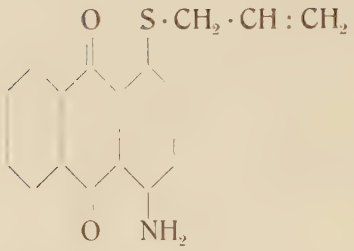
Analyse:

0,1540 g Substanz ergaben 6,25 ccm N
bei 23,25° und 743 mm Druck

$C_{17} H_{13} O_3 NS = 311,15$

Berechnet:	Gefunden:
N 4,50%	4,45%

Allyläther.



Auch ein ungesättigter Äther wurde auf dieselbe Weise wie die übrigen erhalten und zwar reagierte Allylchlorid in gleicher Weise wie Methyljodid. Nach der Verseifung wurde die Lösung in einen Erlenmeyerkolben gebracht, in dem sich Allylchlorid im Überschuss in Alkohol gelöst befand. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Steigrohr versehen und auf dem Wasserbade etwa $^1/_2$ Stunde erwärmt. Die Beendigung der Reaktion war kenntlich an dem Farbenumschlag in rotviolett. Durch Zusatz von Wasser wurde die Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt. Nach mehrstündigem Stehen fielen kleine blaue glänzende Nadeln des Allyläthers aus. Aus verdünntem Alkohol kristallisieren lange schöne Nadeln aus.

Ausbeute: 1 g Aminorhodanid ergab 0,45 g Äther. Auch dieser Äther hatte keinen scharfen F.P. Bei 170° zieht sich die Substanz zusammen, der F.P. liegt bei 174—175°.

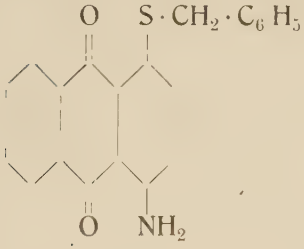
Analyse:

0,1207 g Substanz ergaben 5,2 ccm N
bei 17° und 749 mm Druck
0,1325 g Substanz ergaben 0,1045 g $BaSO_4$

$C_{17} H_{13} O_2 NS = 295,15$

Berechnet:	Gefunden:
N 4,75%	4,90%
S 10,86%	10,83%

Benzyläther.



0,5 g Aminorhodanid wurden verseift und in eine Saugflasche filtriert, in welcher sich Benzylchlorid in geringem Überschuss in Alkohol gelöst befand. Diese Reaktion verläuft nicht so glatt, wie beim Methyläther. Erst nach einigem Umschütteln und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade (etwa $^1/_2$ Stunde) ist die Reaktion beendet, was man an der violettroten Farbe erkennen kann. Aus alkoholischer Lösung fällt der Äther kristallinisch aus, durch Zusatz von Wasser dagegen amorph. Aus viel Alkohol (auf 0,2 g Substanz etwa 100 ccm Alkohol) kann er umkristallisiert werden; auch aus Eisessig, aber weniger gut. Auch hier ist der F.P. unscharf, er liegt bei 224—225°.

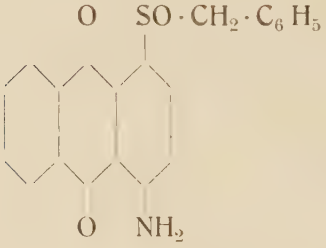
Analyse:

0,1490 g Substanz ergaben 5,75 ccm N
bei 17° und 740 mm Druck
0,1003 g Substanz ergaben 0,0679 g $BaSO_4$
$C_{21}H_{15}O_2NS = 345,18$

Berechnet:	Gefunden:
N 4,06%	4,34%
S 9,29%	9,29%

Von dem Benzyläther wurden durch Oxydation 2 Derivate erhalten: das Sulfon und das Sulfoxyd.

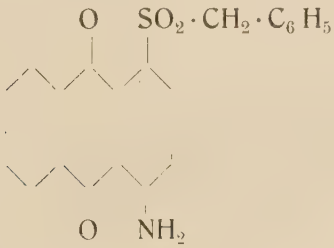
Sulfoxyd.



0,6 g Benzyläther wurden in 40 ccm Eisessig in der Siedehitze gelöst, die Lösung so lange mit Wasser verdünnt, bis der Äther eben wieder auszufallen beginnt, hierauf mit 10 ccm 15%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und das Ganze noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei schlägt die Farbe in rot um und es beginnt sich ein hellroter Niederschlag zu bilden, der durch Zusatz von Wasser vermehrt wird; die Lösung wurde auf etwa 300 ccm verdünnt. Nach einigen Stunden wurde abfiltriert, der rote Niederschlag in Alkohol gelöst

und einige Zeit mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten fallen prachtvolle lange rote Nadeln aus, die unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinen. Trotzdem scheint ein Gemisch von Sulfon und Sulfoxyd vorzuliegen, denn beim öfteren Umkristallisieren ging der F.P. von 198° zurück bis 194°. Offenbar liegt der F.P. des reinen Sulfoxydes weit unter dem des entsprechenden Sulfones. Da er bei 194° scharf war, wurde eine Kohlenwasserstoffanalyse versucht, deren Werte aber zwischen den theoretisch berechneten Mengen von Sulfoxyd und Sulfon lagen. Die Trennung beider ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden; völlig rein konnte das Sulfoxyd nicht erhalten werden.

Sulfon.



Um das Sulfon zu erhalten, wurde die Oxydation des Benzyläthers in etwas anderer Weise vorgenommen. Zu einer Lösung von 0,8 g Äther in 75 ccm Eisessig wurden in der Siedehitze 10 ccm 15%iges Wasserstoffsuperoxyd gegeben, das Reaktionsgemisch etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Wasser stark verdünnt. Die violette Farbe des Äthers geht nach kurzer Zeit in braun über. Bisweilen fällt gleich zu Anfang das rote Sulfoxyd aus, welches aber bei längerem

Erhitzen auf dem Wasserbade sich wieder auflöst und offenbar zum Sulfon weiter oxydiert wird. Durch Zusatz von Wasser fällt ein brauner flockiger Niederschlag aus. Aus Alkohol oder Eisessig erhält man schöne braune Kristalle; aus verdünntem Alkohol lange gelbbraune Nadeln. Diese Verbindung hat keinen scharfen F.P., bei 244° wird die Farbe dunkel, die Substanz zieht sich zusammen, bei 263—264° scheint der F.P. zu liegen.

Ausbeute: aus 0,8 g Benzyläther 0,7 g Sulfon.

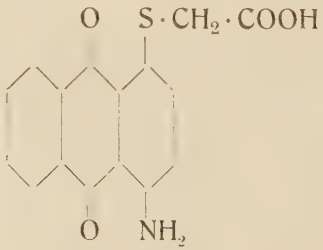
Analyse:

0,1459 g Substanz ergaben 4,7 ccm N
bei 15° und 741 mm Druck
0,1617 g Substanz ergaben 0,0994 g $BaSO_4$

$C_{21} H_{15} O_4 NS = 377{,}18$

Berechnet:	Gefunden:
N 3,71%	3,71%
S 8,50%	8,44%

Darstellung des 1-Thioglykolsäure-4-Aminoanthrachinons.



Eine analoge Reaktion, wie bei der Bildung der Äther aus dem Merkaptan und einem Halogenalkyl,

findet bei der Bildung der Thioglykolsäure statt. Man verseift z. B. 0,5 g Aminorhodanid und filtriert die Lösung in eine Saugflasche, welche 0,6 g Monochloressigsäure in Natronlauge, oder besser Kalilauge gelöst enthält. Das Reaktionsgemisch wird gut durchgeschüttelt, in einen Erlenmeyerkolben gebracht und dieser mit einem Steigrohr versehen, um eine Oxydation zu Disulfid zu vermeiden, welche schon in der Kälte erfolgt. Das Ganze wird auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden erwärmt. Nach dieser Zeit ist eine Änderung in der Färbung eingetreten, die Lösung ist nun violett und am Boden des Gefässes hat sich ein violettroter Niederschlag abgesetzt. Dieser besteht aus dem Kaliumsalz des entstandenen 1-Thioglykolsäure-4-Aminoanthrachinons. Die Lösung wurde mit dem Niederschlag in ein Becherglas gebracht, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und kurze Zeit gekocht. Hierbei fällt die freie Säure kristallinisch aus. Die Ausbeute war gut: 0,5 g Rhodanid ergaben 0,45 g des Thioglykolsäurederivates. Aus Alkohol kristallisiert sie in mikroskopischen glänzenden roten Blättchen aus; mit Tierkohle gekocht, erhält man sie aus verdünntem Alkohol in Form von schönen roten Nadeln. Diese zersetzen sich bei 206° beginnend und scheinen bei 235° zu schmelzen.

Analyse:

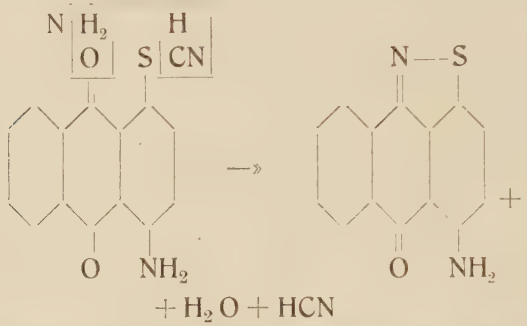
0,1383 g Substanz ergaben 5,25 ccm N
bei 16° und 745 mm Druck
0,1232 g Substanz ergaben 0,0905 g $BaSO_4$

$C_{16} H_{11} O_4 NS = 313,12$

Berechnet:	Gefunden:
N 4,47%	4,31%
S 10,24%	10,09%

Darstellung des Thiazols aus 1-Rhodan-4-Aminoanthrachinon.

Wenn man im Bombenrohr 1-Rhodan-4-Aminoanthrachinon mit Ammoniak erhitzt, so entsteht ein Thiazolderivat und zwar verläuft die Reaktion folgendermassen:



Unter Bildung von Wasser und Blausäure entsteht ein Thiazol.

Zum Versuche wurden 0,3 g Rhodanamin in einem Bombenrohr mit 20—30 ccm alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich in der Röhre kleine Kristalle angesetzt. Diese wurden abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet; das so erhaltene Rohprodukt hatte eine graugrüne Farbe. Nach mehrmaligem Kochen mit Tierkohle wurde das Thiazol aus verdünntem Eisessig in Gestalt hellbrauner, seidenglänzender Nadeln erhalten. Die essigsaure Lösung zeigt bei braunroter Farbe grüne Fluoreszenz, welche durch das Kochen mit Tierkohle verschwindet.

Statt aus Eisessig umzukristallisieren, tut man besser daran, die Substanz, welche im Bombenrohr nicht in Lösung gegangen ist, an der Saugpumpe abzufiltrieren und mit Wasser gut auszuwaschen. Alsdann wird sie getrocknet, pulverisiert, sublimiert und dann in Benzol

eine zeitlang mit Tierkohle gekocht und umkristallisiert. Es scheiden sich prachtvolle goldglänzende Nadeln aus. Während die Reaktion im Rohr fast quantitativ verläuft, werden aus 1,8 g Ausgangsmaterial etwa 0,6 g sublimiertes Produkt erhalten. Der F.P. der reinen Verbindung liegt bei 251°. Die Reaktion geht auch mit wässerigem Ammoniak vor sich, hierbei kristallisieren schöne Blättchen schon im Rohr aus. Das entstandene Reaktionsprodukt scheint aber stärker verunreinigt zu sein, als wenn alkoholisches Ammoniak in Anwendung kam. Beim Umkristallisieren aus Benzol erhält man je nach der Konzentration Nadeln oder Blättchen.

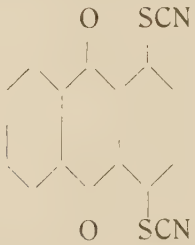
Analyse:

0,1128 g Substanz ergaben 11,05 ccm N
bei 17° und 750 mm Druck
0,1241 g Substanz ergaben 0,1148 g $BaSO_4$

$C_{14} H_8 O N_2 S = 252,14$

Berechnet:	Gefunden:
N 11,11%	11,16%
S 12,71%	12,70%

1—4-Dirhodananthrachinon aus 1-Rhodan-4-Aminoanthrachinon.



Bei der Diazotierung des 1—4-Diaminoanthrachinons wurde nicht, wie eigentlich zu erwarten war, ein

Dirhodanid erhalten, sondern, wie schon erwähnt, ein Monorhodanid. Der Gedanke, über dieses nun durch weitere Diazotierung ein 1 4-Dirhodananthrachinon zu erhalten, war naheliegend. Merkwürdigerweise verläuft diese Reaktion aber durchaus nicht glatt, ihre Ausführung ist sogar mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. In kleineren Mengen kann das Dirhodanid auf diese Weise erhalten werden, in grösseren jedoch wird man es von dem 1-Amino-4-Nitroanthrachinon*) ausgehend darstellen, welches diazotiert, dann mit Rhodankali verkocht, in glatter Reaktion 1—4-Dirhodananthrachinon ergibt. Die aus diesem, sowie aus dem 1-Amino-4-Rhodananthrachinon erhaltenen Produkte sind offenbar identisch, was aus der Analyse und der Übereinstimmung der Schmelzpunkte oder der Zersetzungspunkte beider hervorgeht.

Im ganzen wurden 3 Diazotierungsversuche gemacht:

Zuerst wurde eine geringe Menge Aminorhodanid in möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Unter Entwicklung von schwefliger Säure wird die Lösung rotbraun gefärbt, also findet offenbar eine Zersetzung des Aminorhodanides hierbei statt. Ein weiterer Umstand spricht hierfür: durch Zusatz von Wasser wird die Lösung erst grün, dann fält ein violetter Niederschlag aus, der wahrscheinlich aus dem 1-Disulfid-4-Aminoanthrachinon besteht, wie Gundlach**) bei einfacheren Rhodaniden, sowie bei 1—5-Dirhodananthrachinon nachgewiesen hat. Die folgende Diazotierung und das Kochen mit Rhodankali hatte einen teilweise negativen Erfolg, es wurden nur Spuren von dem Dirhodanide erhalten.

*) W. Aseff, Freiburger Dissertation 1910.
**) A. Gundlach, Freiburger Dissertation 1908.

Der zweite Versuch geschah mit gasförmiger „salpetriger Säure“ und zwar wurde das Aminorhodanid in konzentrierte Salzsäure gebracht, in der es sich nicht löste. Hierbei wurde das Dirhodanid erhalten, aber unrein und in schlechter Ausbeute.

Der dritte Versuch ergab das beste Resultat. Er weicht zwar etwas von der üblichen Methode des Diazotierens ab, ergab aber ein reines Produkt. Das Aminorhodanid (0,6 g) wurde in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit einigen ccm konzentrierter Salzsäure so lange umgeschüttelt, bis die schon früher beobachtete grünbraune Färbung auftrat. Dieses Reaktionsgemisch wurde mit festem Natriumnitrit im Überschusse versetzt und das Ganze unter häufigem Umschütteln etwa 2—3 Tage sich selbst überlassen, ohne weitere Kühlung. Zeitweise wurden Proben entnommen, mit Wasser verdünnt und mit Rhodankali verkocht, um an der auftretenden Färbung zu sehen, wie weit die Reaktion vorgeschritten war. Man konnte deutlich sehen, wie die Farbe von gelbrot alle Nuancen durchlief bis zum reinen goldgelb. Diese Farbe wurde als Endpunkt der Reaktion betrachtet, da sich das Produkt mit alkoholischem Kali gut verseifen liess; die Farbe der Lösung schlägt hierbei nach grün um. Das durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure ausgefällte Dimerkaptan (Dithiochinizarin) ist rosa gefärbt.

Bei der weiteren Verarbeitung wurde die entstandene Diazoverbindung stark mit Wasser verdünnt, gut durchgeschüttelt und der ungelöst gebliebene Anteil abfiltriert. Das Filtrat wurde wieder mit Rhodankali im Überschusse verkocht, wobei unter Entwicklung von N_2 und H_2S nach einiger Zeit das Dirhodanid als flockiger, rein gelber Niederschlag ausfällt. Aus Xylol erhält man kurze gelbe Nadeln. Der F.P. liegt sehr hoch. Zwischen

280—295° beginnt es sich zu zersetzen und bei etwa 310° scheint es ganz geschmolzen zu sein.

Das aus dem 1-Amino-4-Nitroanthrachinon erhaltene 1—4-Dirhodanid wurde als braun beschrieben und war aus Nitrobenzol auskristallisiert worden. Auch das auf dem beschriebenen Wege erhaltene Produkt wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert, wobei seine Farbe in braun überging.

Das Dirhodanid ist schwer zu analysieren, es verbrennt schwer; bei der Cariusanalyse wurde unter Zusatz von Br bis auf 320° erhitzt.

Analyse:

0,0682 g Substanz ergaben 5,2 ccm N
bei 25° und 744 mm Druck
0,0870 g Substanz ergaben 0,1232 g $BaSO_4$

$C_{16} H_6 O_2 N_2 S_2 = 322,18$

Berechnet:	Gefunden:
N 8,70%	8,29%
S 19,90%	19,44%

Vorliegende Arbeit wurde in der philosophischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. B. ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich es nicht unterlassen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. Gattermann meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit, seinen Rat bei deren Ausführung, sowie für sein mir jederzeit bewiesenes Wohlwollen.